

**AMORPHOUS PERFLUOROPOLYMER**

**Patent number:** JP10072508  
**Publication date:** 1998-03-17  
**Inventor:** COLAIANNA PASQUA; BRINATI GIULIO; ARCELLA VINCENZO  
**Applicant:** AUSIMONT SPA  
**Classification:**  
- **international:** (IPC1-7): C08F16/38; C08F214/18; C08F214/24; C08F214/26; C08F214/28; C08F216/14  
- **european:** C09D127/18; C09D145/00  
**Application number:** JP19970103510 19970421  
**Priority number(s):** IT1996MI00816 19960424

**Also published as:**

EP0803557 (A)  
US5883177 (A)

**Report a data error he**

**Abstract of JP10072508**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a homopolymer or copolymer having a solubility in a fluorine-contg. solvent [preferably to ozone (i.e., low ODP) and a low global warming effect(GWP)] of at least 15wt.% and excellent mechanical characteristics. **SOLUTION:** The amorphous perfluopolymer (TTD) has the chemical structure of the formula (wherein RF is a linear or, if possible, branched 1-5C perfluoroalkyl group; X1 and X2 which may be the same as or different from each other represent F or CF<sub>3</sub>). The amount of TTD is in the range of 40 to 100 molar %. This polymer based on TTD dioxol homopolymer or an amorphous copolymer thereof is used for preparing a solution in a fluorine-containing solvent for producing a coating solution.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-72508

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 16/38		9062-4 J	C 0 8 F 16/38	
214/18			214/18	
214/24			214/24	
214/26			214/26	
214/28			214/28	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-103510	(71) 出願人	392001645 オーシモント エス. ビー. エー. AUSIMONT SOCIETA' PE R AZIONI イタリア、ミラノ、フォロ ブオナバル ト、31
(22) 出願日	平成9年(1997) 4月21日	(72) 発明者	パスカ コライアナ イタリア、ミラノ、ピア ボボリ アニテ ィ 17
(31) 優先権主張番号	MI 96 A 000816	(72) 発明者	ギウリオ プリナティ イタリア、ミラノ、ピア オグリオ 1
(32) 優先日	1996年4月24日	(74) 代理人	弁理士 野河 信太郎
(33) 優先権主張国	イタリア (I T)		

最終頁に続く

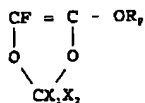
(54) 【発明の名称】 非晶質ペルフルオロポリマー

(57) 【要約】

【課題】 フルオロ含有溶剤（好ましくはオゾンにやさしく（低ODP）で、地球温暖化に低い影響（GWP）もの）への溶解度が少なくとも15重量%であり、かつ良好な機械特性を合わせて有するホモポリマーまたはコポリマーを提供することを課題とする。

【解決手段】 TTDは、式

【化1】

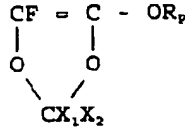


（式中R<sub>f</sub>は線状または可能なとき分枝状の1～5の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基；X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>は互いに同一または異なってFまたはCF<sub>3</sub>）、TTDの量は40～100モル%の範囲であり、塗料液製造用のフルオロ含有溶剤の溶液を作成するためのTTDジオキソールのホモポリマーまたはその非晶質コポリマーに基づく非晶質ペルフルオロポリマーの用途。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 TTDは、式

【化1】



(式中R<sub>f</sub>は線状または可能なとき分枝状の1～5の炭素原子を有するベルフルオアルキル基; X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>は互いに同一または異なってFまたはCF<sub>3</sub>)、TTDの量は40～100モル%の範囲であり、塗料液製造用の、フルオロ含有溶剤の溶液を作成するためのTTDジオキソールのホモポリマーまたはその非晶質コポリマーに基づく非晶質ベルフルオロポリマーの用途。

【請求項2】 コポリマーの場合、他のモノマーが、テトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロペン(HFP)、式CF<sub>2</sub>=CFOR'、(R'は1～3の炭素原子を有するベルフルオアルキル基)のベルフルオアルキルビニルエーテル(PAVE)の1以上から選択される請求項1のTTDジオキソールのホモポリマーまたはその非晶質コポリマーに基づく非晶質ベルフルオロポリマーの用途。

【請求項3】 モノマーが、テトラフルオロエチレンであり、任意に0.1～20モル%の量で1以上のモノマーに含まれる請求項2のTTDジオキソールのホモポリマーまたはその非晶質コポリマーに基づく非晶質ベルフルオロポリマーの用途。

【請求項4】 TTDの式中で、R<sub>f</sub>がCF<sub>3</sub>であり、Xが弗素である請求項1～4いずれか1つのTTDジオキソールのホモポリマーまたはその非晶質コポリマーに基づく非晶質ベルフルオロポリマーの用途。

【請求項5】 TTD量が50～95モル%である請求項1～4いずれか1つのTTDジオキソールのホモポリマーまたはその非晶質コポリマーに基づく非晶質ベルフルオロポリマーの用途。

【請求項6】 溶剤が、任意に窒素のような異原子または分子内にエーテル系酸素を含有するベルフルオリ化したもの; ベルフルオロオキシアルキレン単位を含み、任意に水素原子を含むベルフルオリネート化末端基を有するベルフルオロポリエーテルから選択される請求項1～5いずれか1つのTTDジオキソールのホモポリマーまたはその非晶質コポリマーに基づく非晶質ベルフルオロポリマーの用途。

【請求項7】 ベルフルオロポリエーテル生成物の沸点が、60～300℃の範囲である請求項6のTTDジオキソールのホモポリマーまたはその非晶質コポリマーに基づく非晶質ベルフルオロポリマーの用途。

【請求項8】 ベルフルオロポリエーテル生成物の沸点

が、80～160℃の範囲である請求項6のTTDジオキソールのホモポリマーまたはその非晶質コポリマーに基づく非晶質ベルフルオロポリマーの用途。

【請求項9】 ベルフルオロポリエーテルが、(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>O)、(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)、(CFXO)(XはFまたはCF<sub>3</sub>)、(CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)(R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同一または異なってH、F、ベルフルオアルキルC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>)から選択された単位を鎖に沿って任意に分布された単位を含有する請求項6～8いずれか1つのTTDジオキソールのホモポリマーまたはその非晶質コポリマーに基づく非晶質ベルフルオロポリマーの用途。

【請求項10】 ベルフルオロポリエーテルが、  
a) -O(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>O)<sub>m'</sub>、(CFXO)<sub>n'</sub>-(式中、(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>O)と(CFXO)は鎖に沿ってランダムに分布したベルフルオオキシアルキレン単位であり、m'とn'は沸点が一般に60℃～300℃である生成物を与えるような整数であり、m'/n'はn'が0と異なるとき5～40であり、XはFまたはCF<sub>3</sub>であり、n'はまた0でもよい);  
b) -O(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>O)<sub>p'</sub>、(CFXO)<sub>q'</sub>、-(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>t'</sub>-

(式中p'、q'とt'はa)で示した沸点を有する生成物を与えるような整数であり、p'/q'は5～0.3で好ましくは2.7～0.5であり、t'は0であってもよくかつq'/(q'+p'+t')は1/10より低いか等しくt'/p'比は0.2～6である);  
c) -(CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-

(式中R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は上記と同一意味を有し、nはa)で示した沸点を有する生成物を与えるような整数である);  
末端基は-CF<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、-CF<sub>2</sub>H、-CFHCF<sub>3</sub>から選択される請求項9のTTDジオキソールのホモポリマーまたはその非晶質コポリマーに基づく非晶質ベルフルオロポリマーの用途。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、特に塗料用に利用できるフルオロ含有モノマーに基づく非晶質ポリマーに関する。より詳しくは、フルオロ含有溶剤(好ましくはオゾンにやさしく(低ODP)で、地球温暖化に低い影響(GWP)もの)への溶解度が少なくとも15重量%、より好ましくは20重量%より大であり、かつ良好な機械特性を合わせて有するホモポリマーまたはコポリマーに関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】塗料への応用では、溶剤中のポリマー濃度ができるだけ高いのが望ましいことがよく知られている。これは、少ない量の溶剤で操作でき、従って回収と環境への影響の問題が少なくなるからである。加えて、使用できる溶剤は毒性ではなく、できれば上記した特性を有する必要がある。これは各国の法

律が、オゾンへの影響の問題により、今日まで利用された殆どの溶剤の使用を禁止しているからである。

【0003】オゾンへの影響から利用できない溶剤の例として、クロロフルオロカーボン(CFC)のようなクロロ含有溶剤が挙げられる。塗料用の溶液を作るのに通常使用される特にCFC113( $\text{C}_1\text{F}_2\text{CClF}_2$ )は利用できない。より詳しくは、この発明は、結晶性または非晶質でありうることがよく知られているペルフルオロポリマーに関する。結晶性ポリマーは、高熱安定性と高耐薬品性で特徴付けられる。しかし、結晶性ポリマーは、室温で何れの溶剤にも不溶であるため、塗料用溶液を作るのに利用できない。加えて、微結晶の存在が光散乱を生ずることから、光学特性が低い特徴がある。

【0004】非晶質ペルフルオロポリマーは、室温より低い遷移温度T<sub>g</sub>を有するものと、室温より高い遷移温度T<sub>g</sub>を有するものの2つの群に分けることができ、前者は、材料に塗料が有ししなければならない所要の機械特性を付与するのに架橋を必要とする。後者は、材料のT<sub>g</sub>までガラス状態であり、そのため、架橋を必要とすることなく材料のT<sub>g</sub>まで機械特性を有する。

【0005】この発明は、非晶質ペルフルオロポリマーの後のグループに関する。このグループの非晶質ペルフルオロポリマーは、例えば米国特許第3,865,845号で公知であり、そこには特異のジオキソール、すなわちペルフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール(PDD)のホモポリマーおよびテトラフルオロエチレン(TFE)とのPDDコポリマーが記載されている。この特許で、PDDホモポリマーと融点265℃を示す結晶性コポリマーが例示されている。結晶性コポリマーは、PDDを12モル%より低い量で用いて得られている。この特許の教示によれば、PDD/TFEの2つのモノマーの何れかの割合を有するコポリマーを作りうることが知られている。この特許で、実施例は例示目的のためのもので、当業者であれば、各種のPDD/TFE比を有するコポリマーを作る他の実施例を行うことができると述べられている。特に、当業者は、良好な光学特性を有する生成物が得られるように残留微結晶のない結晶性と非晶質コポリマーを作りうるとされている。事実その発明のホモポリマーとコポリマーは、フィルムにキャストでき、すなわち塗料用溶液を作ることができると述べられている。

【0006】オゾンにやさしい溶剤、たとえばフルオリナート(FLUORINERT、商標名)FC75への溶解性は、国際特許出願公開WO95/07306号に記載のように上で示した限界より低い。ヨーロッパ特許第73087号には、TFEが1~99重量%の範囲でありうるPDD/TFEコポリマーが記載されている。この特許では、実際に、前の特許に記載のコポリマーを特徴付けており、PDD量が11モル%より低いと結晶性コポリマーが得られ、PDD量によって異なるT<sub>g</sub>と

なることが述べられている。たとえばPDDが11.2モル%のものはT<sub>g</sub>57℃で、56.9モル%のものはT<sub>g</sub>119℃である。溶解性に関しては、前の特許での考察が有効である。

【0007】ヨーロッパ特許第645406号では、更に特徴的なデータが得られており、PDDの非晶質コポリマーが、3M社製のフルオリナート(商標名)FC75に可溶性であり、そのコポリマーが特に塗料用として好適であることが述べられている。PDDの含量が72モル%であるコポリマーの5%溶液が例示されている。最適な性質の組み合わせを有する非晶質コポリマーは、PDDを65~99モル%の範囲の含量で含んでいる。また、この場合、例示された溶剤の溶解度は、かなり低い。

【0008】米国特許第4,594,399号では、TFEホモポリマーと他の特定のジオキソールとのコポリマーが記載され、2つのペルフルオロアルキル基C<sub>1</sub>~C<sub>n</sub>の代わりに、酸素原子に結合した炭素は、これらの基の1つかFまたはClである場合であると考慮される。この特許では、これらのホモポリマーとコポリマーが、塗料用溶液を作るのに利用できると述べられている。しかし下記した溶剤に対する溶解度の値は述べられていない。

【0009】加えて、ヨーロッパ特許第80187号からは、酸素に結合した2つの炭素価を有するジオキソール(PD)は、2つの非酸素原子で飽和されている。この特定のジオキソールの結晶性と非晶質コポリマーについて記載され、その非晶質コポリマーはPDの量が12モル%以上のとき得られている。さらに、コポリマー濃度が約3重量%であるFC75中の塗料溶液が記載されている。

【0010】ヨーロッパ特許第95077号では、二重結合の炭素に少なくとも水素または塩素原子があるフルオロジオキソールが記載されている。非晶質コポリマーはFC75に溶解性で塗料として利用できると述べられている。しかし溶解性の実験データは報告されていない。国際特許出願公開WO95/07306号では、PDDベースのホモポリマーまたはコポリマーに導入される官能性モノマーの使用によって得られる官能性フルオロポリマーが記載されている。官能性モノマーの量は、0.5~5モル%の範囲が好ましい。この官能性モノマーは、PDDの特にTFEとの非晶質コポリマーが低溶解性であるため溶解性を増大する目的を有する。特に、PDDが約95モル%の量で存在するとFC75への溶解度は2重量%で、PDDが65モル%の量のときはFC75への溶解度は10重量%である。官能性モノマーを添加すると、溶解度は僅かに増大する。

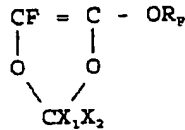
【0011】

【課題を解決するための手段】この出願人は、上記した溶剤、例えばFC75に高い溶解度を有し、特定のジオ

キソールに基づき、付加的な官能性モノマーを利用しない、非晶質ペルフルオロポリマーの特定のクラスを意外に予想外に見出した。この発明の目的は、TTDジオキソールのホモポリマーまたはその非晶質コポリマーを、塗料液 (solutions for coatings) 製造用のフルオロ含有溶剤 (オゾンにやさしくかつ低GWP影響であるのが好ましい) の溶液を作成するための使用で、TTDは式

【0012】

【化2】



【0013】(式中R<sub>p</sub>は線状または可能なとき分枝状の1~5の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基; X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>は互いに同一または異なってFまたはC F<sub>3</sub>)、TTDの量は40~100モル%の範囲であり; コポリマーの場合の他のコモノマーは、テトラフルオロエチレン (TFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ヘキサフルオロプロペン (HFP)、式CF<sub>2</sub>=CFOR', (R'は1~3の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基) のペルフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) の1以上から選択される。

【0014】

【発明の実施の形態】利用しうる他のコモノマーは、上記したPDDおよびPDジオキソール類である。TTDホモポリマーまたは上記のコモノマーとの非晶質コポリマーの上記溶剤での溶解度は15重量%より高く、特に20重量%より高く、60重量%またはそれ以上の値に達しうる。

【0015】TTDの割合を変化させ種々のTgを有するコポリマーを作ることができる。ポリマーの固有粘度は、25℃で例えばフルオリナート (商標名) FC75 (ペルフルオロ (n-ブチルテトラヒドロフラン)) 中で測定して、一般に20~200cc/g、好ましくは40~100cc/gである。この発明による好ましいコポリマーは、テトラフルオロエチレンとのTTDコポリマーである。他のコモノマーが存在する場合に、その量は一般に0.1~20モル%、好ましくは10モル%以下である。

【0016】コモノマーは一般に好ましくは100℃以上のTgを与えるように選択される。TTDの量は50~95モル%の範囲であるのが好ましい。好ましいTTDはR<sub>p</sub>がCF<sub>3</sub>で、X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>がFであるものである。また、X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>がCF<sub>3</sub>であるか、あるいはこれら2つのうち少なくとも1つがCF<sub>3</sub>であるTTDも利用できる。

【0017】TTDジオキソールならびにこの発明によ

る対応するホモポリマーとコポリマーは、米国特許第5,498,682号に従って作ることができる。上記特性を有する利用しうる溶剤としては、任意に窒素のような異原子または分子内にエーテル系酸素を含有するペルフルオロ化したものがある。例えばペルフルオロオキシアルキレン単位と任意に水素を含有するペルフルオロ化末端基 (例えば-OCF<sub>2</sub>H、-OCF(CF<sub>3</sub>)H、-OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>H、-OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>3</sub>) を有するペルフルオロポリエーテルが挙げられる。

10 【0018】ペルフルオロエーテル化合物の沸点は、一般に60~300℃で好ましくは80~160℃である。溶剤として、特にペルフルオロ (n-ブチルテトラヒドロフラン)、ペルフルオロ化末端基を有するペルフルオロエーテル、例えば沸点82℃で、数平均分子量390を有するオーシメント社から市販されたガルデン (GALDEN、商標名) D80、少なくともペルフルオロ化末端基が水素原子を含有するペルフルオロポリエーテルが挙げられる。

【0019】ペルフルオロポリエーテルは、(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O)、(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)、(CFXO) (XはFまたはCF<sub>3</sub>) および (CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O) (R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同一または異なってH、F、ペルフルオロアルキルC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>) から選択された単位を鎖に沿って任意に分布されたものを含有するポリマーである。特に次のペルフルオロポリエーテルが挙げられる:

a) -O(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>m'</sub>-(CFXO)<sub>n'</sub>- (式中、(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O)と(CFXO)は鎖に沿ってランダムに分布したペルフルオロオキシアルキレン単位であり、m'とn'は沸点が一般に60℃~300℃である生成物を与えるような整数であり、m'/n'はn'が0と異なるとき5~40であり、XはFまたはCF<sub>3</sub>であり、n'はまた0でもよい);  
b) -O(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>m'</sub>-(CFXO)<sub>n'</sub>-(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>p'</sub>-

【式中p'、q'とt'はa)で示した沸点を有する生成物を与えるような整数であり、p'/q'は5~0.3で好ましくは2.7~0.5であり、t'は0であってもよくかつq'/(q'+p'+t')は1/10より低い等しくt'/p'比は0.2~6である];

40 c) -(CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-

【式中R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は上記と同一意味を有し、nはa)で示した沸点を有する生成物を与えるような整数である]; 末端基は-CF<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、-CF<sub>2</sub>H、-CFHCF<sub>3</sub>から選択される。

【0020】上記のフルオロポリエーテルは当該分野で周知の方法で得ることができる。例えば米国特許第3,665,041号、同第2,242,218号、同第3,715,378号、同第4,954,271号、ヨーロッパ特許第239123号、同第148482号ならびに国際特許出願公開WO95/26218号参照。

水素を含有する末端基を有するフルオロポリエーテルは例えばヨーロッパ特許第695775号に従って作ることができる。

【0021】ベルフルオロポリエーテルまたはヒドロフルオロポリエーテル（少なくとも水素原子を含有するベルフルオロ化末端基を有するベルフルオロポリエーテル）は上記した範囲の沸点を有し異なる分子量を有する成分の混合物によって形成される。この発明のホモポリマーまたはコポリマーのベルフルオロ化またはベルフルオロポリエーテル溶剤中の溶液は、例えばスピンコーティング/キャスト、浸漬コーティング、噴霧およびブラシでコーティングに利用できる。

【0022】コーティング/キャストスピンによってごく薄いフィルムが得られる。上記したように、この発明のポリマーは、上記の溶剤に高い溶解性と良好な機械特性、特にひずみおよび破断のびの組み合わせを示す。この発明による溶解性の限界は、後述の方法によって測定された。表2にTFEとTTDを共重合させて得られた異なる非晶質ポリマーについて種々の溶剤中で測定した溶解度の最大値を示す。

【0023】最大溶解度とは、ポリマー-溶剤溶液が容器からこぼれたとき、もはや流動しない最大濃度を意味する。この測定はポリマー重量を溶剤重量の%として考えて重量比で表される。最大溶解度は次の方法を用いて測定される。攪拌器を備えた50mlのガラスフラスコ中に、ポリマー粉末と溶剤を導入する。導入されたポリマーおよび溶剤は、少数点3位までの精度を有する分析用秤量計で測定された正確に既知のものである。成分を導入してからフラスコを閉じ、機械攪拌モータを用いて動かす。攪拌は10~20rpmの間である。

【0024】粉末の完全な溶解が認められるまで、系を室温で攪拌する。粉末が完全に溶解したとき、攪拌を停止し、容器を逆さまにする。流動性が認められる際には、再び正確に既知量のポリマーを導入し、完全な溶解が認められるまで攪拌を繰り返す。この時点で、再び攪拌を停止し溶液の流動性を観察する。なお、流動性がある場合には、上記の操作を繰り返しそうでない場合には最後の値がポリマーの溶剤における最大溶解度として考えられる。

【0025】実施例で利用された溶剤は次のものである。

フルオリナート（商標名）FC75；沸点（ $T_b$ ）103°C、分子量（MW）416である3M社から市販のベルフルオロ（*n*-ブチルテトラヒドロフラン）；

ガルデン（商標名）D80； $T_b$  82°C、数平均分子量（MW）390を有しオシモント社から市販のベルフルオロポリエーテル（ベルフルオロアルキル末端基を有するベルフルオロポリエーテル構造a））

ガルデンH（末端基がベルフルオロ化され、他が-CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>または-CF<sub>2</sub>HでありH含量が約120ppm

$T_b$ が110°C、数平均分子量が（MW）500であるガルデンD80タイプのベルフルオロポリエーテル（ベルフルオロポリエーテル構造a））。

【0026】実施例で利用されたジオキソールは、TTDすなわち上記した式を有する2, 2, 4-トリフロロ-5-トリフルオロメトキシ-1, 3-ジオキソールである。次の実施例は、例示の目的のためのものであり、それによって限定されるものではない。

【0027】

【実施例】

実施例1

650rpmで作動する攪拌器を備えた5リットルのスチールAISI 316垂直オートクレーブを用いる。真空にした後、2960ccの脱ミネラル水、USP 4, 864, 006号の実施例1に従って作ったベルフルオロエーテルの水性マイクロエマルジョンを、水1リットル当たり6.6gのマイクロエマルジョンになるような量でオートクレーブに順次導入する。反応において75°Cの温度にし、次いで水1リットル当たり86.3gのTTD（TTD当初負荷）を導入し、TFEで17絶対バールの圧にさせる。次いで水1リットル当たり0.0925モルの濃度を有する開始剤（顆粒酸カリウム）の溶液40ccを導入する。液体TTDと気体TFEの半連続供給で0.5バールの低下が見られるごとに反応圧を当初に圧に戻す。なお、TTD/TFEの2つのモノマー間の重量比は2.5である。1036gのTTD（当初負荷を除く）の全量が供給される。450分後に反応を停止し、反応機から約27重量%の固相含量により特徴付けられるラテックスを排出する。このラテックスは65重量%の濃度のHNO<sub>3</sub>で凝固させ、95°Cで40時間乾燥させる。

【0028】このようにして得られた白色粉末を全ての化学物理的測定に用いる、すなわちガラス転移点（ $T_g$ ）、固有粘度、NMRおよび溶解度測定に供する。250°Cの溶融生成物についての温度にセットしたブラベンダー（BRABENDER）押出機でこの粉末を押し出す。得られた顆粒は、プラグの圧縮成型に利用され機械特性に利用される。表1に物理化学的特性と機械的特性を示し、表2に上記溶剤中での溶解度データを示す。

【0029】実施例1Aと2A（比較）

機械的および流動特性についてMacromolecular Symp. 82, 61-65 (1994)に報告されたテフロンAF1600（実施例1A）と2400（実施例2A）に関する文献データと実施例1のものとを比較する（表1参照）。テフロンAFについて報告された溶解性データについては、W. H. ブックとP. R. レスニック：183rd Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, HI, May 17, 1993, pages 1-11における2, 2-ビストリフ

ルオロメチル-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソールに基づく非晶質フルオロポリエーテルの性質に関する技術情報参照(表2参照)。これらの比較実験に用いられたジオキソールは、PDD、2, 2-ペルフルオロメチル-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソールである。

#### 【0030】実施例2

次の変更を行って実施例1を繰り返す：

- 当初に導入するTTD量は、水1リットル当たり65.3gである、
- TFEでの重合圧は、14絶対バールである、
- 反応圧は、TTD/TFE=2.58重量比で、液体TTDと気体TFEの半連続供給によって0.5バールの各減少ごとに、反応圧(14絶対圧)を回復させる。493gの液体TTD(当初負荷を除く)を全部で供給する。333分後に反応を停止し、反応機から固形含量が11%のラテックスを排出する。ラテックスを65%硝酸で凝固させ、95℃で40時間ストーブ中で乾燥する。ポリマーの化学物理性質は表2に示す。

#### 【0031】実施例3

次を修正して実施例1を繰り返す：

- 導入する水の量は、3726ccである、
- 当初TTDの量は、水1リットル当たり299gである、
- TFEでの重合圧は、14絶対バールである、
- 導入される開始剤の量は24ccである。開始剤溶液は、実施例1と同じモル濃度を有する、
- 反応圧は、2つのモノマーのTTD/TFE比=12重量比の液体TTDと気体TFEの半連続供給で反応圧を全合成中一定に保持する。全量で960gの液体TTD(当初負荷を除く)を供給する。170分後に反応を中止すると、固形物は7%に達する。ポリマーを65%硝酸で凝固させ、ストーブで100℃で24時間乾燥する。

#### 【0032】実施例4

次を修正して実施例1に記載したように繰り返す： \*

- \*-当初導入する脱塩水の量は、2672ccである、
- 当初導入するTTDの量は、水1リットル当たり161.8gである、
- TFEでの重合圧は、12絶対バールである、
- 導入される開始剤(過硫酸アンモニウム)の量は48ccである。開始剤溶液は、実施例1と同じモル濃度を有する、
- 反応圧(12絶対バール)は、0.5バールの減少後に、2つのモノマーのTTD/TFE比=13.8重量比の液体TTDと気体TFEの半連続供給で元に戻す。全量で504gの液体TTD(当初負荷を除く)を供給する。380分後に反応を中止すると、固形物の12%に対応する量のラテックスが排出される。ポリマーを65%硝酸で凝固させ、ストーブで110℃で24時間乾燥する。ポリマーの化学-物理特性を表2に記載する。

#### 【0033】実施例5

次を修正して実施例1に記載したように繰り返す：

- 当初導入する脱塩水の量は、2457ccである、
- 当初導入するTTDの量は、水1リットル当たり280gである、
- TFEでの重合圧は、12絶対バールである、
- 当初導入される開始剤(過硫酸アンモニウム)の量は43ccである。開始剤溶液は、実施例1と同じモル濃度を有する、反応圧(12絶対バール)は、0.5バールの減少後に、2つのモノマーのTTD/TFE比=18.9重量比の液体TTDと気体TFEの半連続供給で元に戻す。

- 【0034】全量で494gの液体TTD(当初負荷を除く)を供給する。500分後に反応を中止すると、ラテックスは約5%に対応する固形物量を有している。ポリマーを65%硝酸で凝固させ、ストーブで120℃で24時間乾燥する。ポリマーの化学-物理特性を表2に記載する。

#### 【0035】

#### 【表1】

	実施例1	実施例1A (比較)	実施例2A (比較)
Tg (°C)	103.2	160	240
74バール(商標名) FC75中での固有粘度[η] (ASTM D 2857) (cc/g)	83.5	—	—
23℃での密度 (ASTM D792) (g/cc)	1.955	1.78	1.67
250℃・100s <sup>-1</sup> での溶解粘度 (ASTM D 3835) (Pa·s)	2.6・10 <sup>3</sup>	2.657・10 <sup>3</sup>	540
<b>23℃での機械的性質 (ASTM D1708)</b>			
ヤング率 (MPa)	1400	1549	1540
降伏応力 (MPa)	38	27.4	26.4
破断応力 (MPa)	29	26.9	26.4
破断歪 (%)	50	17.1	7.9

[0036]

\* \* [表2]

実施例	NMR の TID (%)	Tg ℃	7材サ-ト FC 75での固有 粘度 [η] (cc/g)	加ゲ D80 での固有 粘度 [η] (cc/g)	250℃・100s <sup>-1</sup> での溶解粘度 (Pa・s)	7材サ-ト FC 75での最大 溶解度 (重量%)	加ゲ D80 での最大 溶解度 (重量%)	加ゲ D80 での最大 溶解度 (重量%)
実施例1	54	103	83	80	$2.6 \times 10^3$	24	30	27
実施例2	59	108	52	52	—	41	43	38
実施例3	67	119	—	55	—	41	47	39
実施例4	76	125	—	36	—	53	54	50
実施例5	78	141	—	28	600	>60	>60	>60
実施例1A (比較) テロン AF1600	65*	160	—	—	—	10-15	—	—
実施例2A (比較) テロン AF2400	87*	240	—	—	540	1.5-2	—	—

\*PDD

[0037]

※の)への溶解度が少なくとも15重量%であり、かつ良

【発明の効果】この発明によれば、特に塗料用に利用で 好な機械特性を合わせて有するホモポリマーまたはコポ  
 20 リマーを提供することができる。  
 (低ODP)で、地球温暖化に低い影響(GWP)も ※

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

C 08 F 216/14

C 08 F 216/14

(72)発明者 ビンセンツォ アルセラ

イタリア、ノバラ、ピア トレリ 4/エ

イ